

- For more records, click the Records link at page end.
- To change the format of selected records, select format and click **Display Selected**.
- To print/save clean copies of selected records from browser click **Print/Save Selected**.
- To have records sent as hardcopy or via email, click **Send Results**.

☒ Select All
☒ Clear Selections

Print/Save Selected

Send Results

Display Selected

Format

Long



1. ☐ 2/34/1

009272537

WPI Acc No: 92-399948/199249

Selective catalytic redn. of exhaust gases from vehicle diesel engines - by interrupting the over-stoichiometric addn. of ammonia when a predetermined high concn. of ammonia is reached in the converter bed, etc.

Patent Assignee: BASF AG (BADI); MERCEDES-BENZ AG (DAIM)

Inventor: AGAR D; BROECKER F J; DAUDEL H; GAERTNER U; KOECHEL O; MORSBACH B; RUPPEL W; WUENSCH M

Number of Countries: 006 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
DE 4117143	A	19921126	DE 4117143	A	19910525	B01D-053/36	199249 B
EP 515857	A1	19921202	EP 92107266	A	19920429	B01D-053/36	199249
DE 4117143	C2	19950420	DE 4117143	A	19910525	B01D-053/94	199520
EP 515857	B1	19951004	EP 92107266	A	19920429	B01D-053/94	199544
DE 59203876	G	19951109	DE 503876	A	19920429	B01D-053/94	199550
			EP 92107266	A	19920429		
ES 2077281	T3	19951116	EP 92107266	A	19920429	B01D-053/94	199551

Priority Applications (No Type Date): DE 4117143 A 19910525

Cited Patents: EP 232452; EP 328777; FR 2414949; WO 8300057

Patent Details:

Patent	Kind	Lan	Pg	Filing	Notes	Application	Patent
DE 4117143	A		3				
EP 515857	A1	G	5				

Designated States (Regional): DE ES FR GB IT SE

DE 4117143	C2	3
------------	----	---

EP 515857	B1	G	5
-----------	----	---	---

Designated States (Regional): DE ES FR GB IT SE

DE 59203876	G	Based on	EP 515857
-------------	---	----------	-----------

ES 2077281	T3	Based on	EP 515857
------------	----	----------	-----------

Abstract (Basic): DE 4117143 A

The over-stoichiometric addn. of NH₃ is controlled in such a way that the supply is interrupted when a given predetermined high concn. threshold value of NH₃ is reached in a given position within the catalytic converter bed. The supply of NH₃ is only resumed when the supply of NH₃ in the catalytic converter has largely been used up. The point at which supply is resumed is calculated from the NO_x produced by the engine on the basis of known data, operating time, the average deg. of gas liberation and the time lapse between commencement and cessation of NH₃ supply.

USE/ADVANTAGE - The process reduces the emissions of nitric oxides from diesel exhaust fumes

Dwg. 0/0

Abstract (Equivalent): DE 4117143 C

NO_x in the exhaust gas of an automotive diesel engine is selectively reduced catalytically by times superstoichiometric addition of NH₃ (precursor). The addn. is controlled in such a way, that it is interrupted after the start only at a point in time, when at one site in the catalyst a high NH₃ concn. is reached, which has been set as a threshold value. Addn. of NH₃ is resumed after the NH₃ stored in the catalyst has been

THIS PAGE BLANK (USPTO)

largely used up. This point in time is determined by an approximating calculation of the NO_x produced by the engine from the start of the dosing or after the end of the dosing from the engine characteristics and the operating time with consideration of the average degree of sepn.

The level of the NH₃ addn. is selected in such a way, that is corresponds approximately to the amt. of NH₃ required at the point of max. NO_x prodn. to achieve the desired reduction of NO_x. The NH₃ concn. is determined by a sensor, which releases a switch impulse when the threshold value is reached.

ADVANTAGE - NO_x emissions from automotive diesel engines are effectively reduced.

Dwg.0/0

Abstract (Equivalent): EP 515857 B

A process for the selective catalytic reduction of oxides of nitrogen in waste gases from vehicle diesel engines with synchronized addition of NH₃ or NH₃-donating substances, wherein the synchronized superstoichiometric NH₃ addition is controlled in a manner such that, after its start, the addition is interrupted only when a high NH₃ loading concentration which is defined as the threshold value is reached in the gas phase at a point in the first half of the catalyst and starts again only when the NH₃ stored in the catalyst has been substantially consumed by the reaction, this point in time being determined by approximately calculating the NO_x produced by the engine over the period since the beginning of metering on the end of metering, from engine characteristics and operating time, and taking into account the average degree of separation.

Dwg.0/0

Derwent Class: E36; H06; J01

International Patent Class (Main): B01D-053/36; B01D-053/94

International Patent Class (Additional): B01D-053/30

DERWENT WPI (Dialog® File 351): (c) 2000 Derwent Info Ltd. All rights reserved.

✓ Select All

X Clear Selections

Print/Save Selected

Send Results

Display Selected

Format

Long



© 2000 The Dialog Corporation plc

THIS PAGE BLANK (USPTO)



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenl gungsschrift**
⑩ **DE 41 17 143 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁵:
B 01 D 53/36

②1 Aktenzeich n: P 41 17 143.8
②2 Anmeldetag: 25. 5. 91
④3 Offenlegungstag: 26. 11. 92

DE 41 17 143 A 1

⑦1 Anmelder:

Mercedes-Benz Aktiengesellschaft, 7000 Stuttgart,
DE; BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

⑦2 Erfinder:

Agar, David, Dr., 6149 Rimbach, DE; Bröcker, Franz
Josef, Dr.; Köchel, Oliver; Morsbach, Bernd, 6700
Ludwigshafen, DE; Ruppel, Wilhelm, Dr., 6830
Schwetzingen, DE; Wünsch, Martin, Dr., 6702 Bad
Dürkheim, DE; Daudel, Helmut, 7060 Schorndorf,
DE; Gärtner, Uwe, 7056 Weinstadt, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤4 Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion von Abgasen aus Kraftfahrzeugdieselmotoren

⑤7 Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion von Abgasen aus Kraftfahrzeugdieselmotoren unter getakteter Zugabe von NH_3 oder NH_3 -freisetzenden Stoffen, wobei die getaktete überstöchiometrische NH_3 -Zugabe in der Weise gesteuert wird, daß die Zugabe nach ihrem Start erst dann wieder unterbrochen wird, wenn an einer bestimmten Stelle im Katalysatorbett eine hohe NH_3 -Konzentration, die als Schwellenwert festgelegt ist, in der Gasphase erreicht worden ist und erst wieder erneut einsetzt, wenn das im Katalysator gespeicherte NH_3 weitgehend durch die Reaktion aufgebraucht worden ist, wobei dieser Zeitpunkt durch näherungsweise Berechnung des über die Periode seit Dosierungsbeginn oder auch Dosierungsende vom Motor produzierten NO_x aus Motorkennfeld und Betriebszeit und unter Berücksichtigung des durchschnittlichen Abscheidegrades bestimmt wird.

DE 41 17 143 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion von Abgasen aus Kraftfahrzeugdieselmotoren unter getakteter Zugabe von NH_3 oder NH_3 -freisetzenden Stoffen.

Die Stickoxidemissionen in den modernen Industriestaaten werden durch die Emittenten, Verkehr, fossil befeuerte Kraftwerke und Industrieanlagen bestimmt. Während die Kraftwerks- und Industrieemissionen durch den Bau entsprechender Abgasreinigungsanlagen zurückgehen, tritt der Anteil des Verkehrs immer mehr in den Vordergrund.

Beim Benzinmotor können die Stickoxide auf bekannte Weise durch einen Drei-Wege-Katalysator bei stöchiometrischer Fahrweise reduziert werden, wobei die unverbrannten bzw. teiloxidierten Komponenten des Abgases als Reduktionsmittel für die gebildeten Stickoxide idealerweise im stöchiometrischen Verhältnis zur Verfügung stehen.

Beim gemischgeregeltten Dieselmotor ist diese Art der Stickoxidminderung durch die prinzipbedingt überstöchiometrische Fahrweise nicht möglich. Andererseits haben die Stickoxidemissionen aus Dieselmotoren, insbesondere aus den im Nutzfahrzeugbereich dominierenden verbrauchsgünstigen Direkteinspritzern einen hohen Anteil an den Gesamtemissionen.

Aus der DE 24 58 888 ist ein Katalysator bekannt, mit dem Stickoxide unter Zusatz von NH_3 als Reduktionsmittel selektiv zu Stickstoff und Wasser umgesetzt werden. Dieser Katalysator wird in großem Umfang eingesetzt in einem Verfahren zur Stickoxidminderung von Kraftwerksabgasen, bei dem dem Rauchgas, bezogen auf den gewünschten Umsatz, NH_3 im stöchiometrischen Verhältnis kontinuierlich zugegeben wird. Dieses Verfahren ist in zahlreichen Veröffentlichungen beschrieben. Zur Regelung der NH_3 -Dosierung ist bei diesem Verfahren eine Messung der NO_x -Eintritts- und Austrittskonzentration neben der Bestimmung der Rauchgasmenge erforderlichlich.

Diese Regelung hat sich bei dem im Kraftwerksbereich auftretenden langsamen Abgasmengen- und NO_x -Konzentrationsänderungen als vorteilhaft erwiesen, ist jedoch für die außerordentlich starken und schnellen Mengen- und Konzentrationsänderungen wie sie im Betrieb eines Nutzfahrzeugdieselmotors auftreten, aufgrund der großen Zeitkonstanten der Regelung ungeeignet.

In einer Veröffentlichung der Erfinder (Dr. Agar/Dr. Ruppel), wird dargestellt, daß eine adsorptive Beladung des Katalysators mit NH_3 und anschließender Arbeitsphase, in der das adsorbierte NH_3 mit dem NO_x des zu behandelnden Gases abreagiert, von Vorteil ist. Bei dieser Betriebsweise sind aufgrund der Vorbeladung des Katalysators mit NH_3 starke Schwankungen von Abgasmenge und NO_x -Konzentration kein Problem. Nachteil dieses Verfahrens ist jedoch, daß die Durchströmungsrichtung durch den Katalysator periodisch umgekehrt werden muß, um einen definierten Beladungszustand des Katalysators zu erhalten.

Diesen Nachteil umgeht eine Regelung der NH_3 -Dosierung wie sie in der DE 38 25 206 beschrieben ist. Diese Regelung sieht eine getakte überstöchiometrische Zudosierung des Reduktionsmittels NH_3 ohne Strömungsumkehr vor, kann jedoch deshalb nicht auf NO_x -Konzentrationsmessungen vor und hinter Katalysator verzichten, da der Beladungszustand des Katalysators bei dieser Betriebsweise nicht definiert ist, ein Mangel

der eben durch Messung der NO_x -Konzentrationen ausgeglichen werden muß.

Die Nachteile dieser beiden Verfahren, periodische Strömungsumkehr bzw. NO_x -Konzentrationsmessungen machen den Einsatz derselben im Nutzfahrzeugbereich unpraktikabel.

Es stellte sich daher die Aufgabe, die Stickoxidemissionen von Kraftfahrzeugdieselmotoren zu mindern.

Diese Nachteile lassen sich erfindungsgemäß dadurch vermeiden, daß die getaktete überstöchiometrische NH_3 -Zugabe in der Weise gesteuert wird, daß die Zugabe nach ihrem Start erst dann wieder unterbrochen wird, wenn an einer bestimmten Stelle im Katalysatorbett eine hohe NH_3 -Konzentration, die als Schwellenwert festgelegt ist, in der Gasphase erreicht worden ist und erst wieder erneut einsetzt, wenn das im Katalysator gespeicherte NH_3 weitgehend durch die Reaktion aufgebraucht worden ist, wobei dieser Zeitpunkt durch näherungsweise Berechnung des über die Periode seit Dosierungsbeginn oder auch Dosierungsende vom Motor produzierten NO_x aus Motorkennfeld und Betriebszeit und unter Berücksichtigung des durchschnittlichen Abscheidegrades bestimmt wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird der Katalysator in einer Beladungsphase mit NH_3 beladen. Durch diese Beladung bildet sich im Katalysator eine relativ steile NH_3 -Adsorptionsfront aus, wie umfangreiche Untersuchungen gezeigt haben. Das Fortschreiten dieser Adsorptionsfront im Katalysator wird durch einen an bestimmter Stelle im vorderen Bereich des Katalysators platzierten Sensor in der Weise detektiert, daß die mit der Adsorptionsfront auftretende hohe NH_3 -Konzentration in der Gasphase erfaßt wird. Dabei kann der Sensor direkt in einem Wabenkanal des Katalysators bzw. zwischen zwei Katalysatorelementen platziert werden oder aber an der vorgesehenen Stelle im Katalysator ein kleiner Teilgasstrom entnommen und einem außenliegenden Sensor zugeführt werden. Die Stelle, an der der Sensor platziert wird, ist vorzugsweise so zu wählen, daß bei Auftreten einer der Detektionsschwelle des Sensors entsprechenden NH_3 -Konzentration in der Gasphase, die NH_3 -Konzentration im dahinterliegenden Teil des Katalysators durch Adsorption und Reaktion so abgesenkt wird, daß am Austritt des Katalysators keine unzulässigen Restkonzentrationen am NH_3 auftreten.

Diese Stelle ist durch Versuche oder reaktionskinetische Betrachtungen im einzelnen Anwendungsfall zu ermitteln. Nach Detektion der vorgegebenen NH_3 -Konzentration durch den Sensor wird die NH_3 -Zufuhr abgeschaltet. Die dem Katalysator in der Gesamtperiode, d. h. in der Beladephase und der sich anschließenden Abreaktionsphase vom Dieselmotor zugeführte NO_x -Menge läßt sich aus den Motorbetriebsdaten Drehzahl und Regelstangenweg oder andere Betriebsparameter unter Zuhilfenahme des bekannten Motorkennfeldes über die Zeit näherungsweise aufintegrieren.

Wenn diese NO_x -Menge in etwa diejenige Menge erreicht, die stöchiometrisch der über die Beladephase zudosierten NH_3 -Menge entspricht, ist der Gesamtzyklus beendet und es beginnt ein neuer Zyklus mit der Beladephase wie oben beschrieben.

In Betriebspunkten mit höheren Abgastemperaturen kann es je nach Anwendungsfall erforderlich werden, von der oben beschriebenen Fahrweise abzugehen, da die NH_3 -Adsorptionsfähigkeit des Katalysators mit steigender Temperatur abnimmt. In diesen recht seltenen

Betriebsphasen, die im allgemeinen bei konstantem Vollastbetrieb auftraten, kann NH_3 entsprechend der NO_x -Produktion des Motors stöchiometrisch zudosiert werden, da einerseits die Schwankungen der Betriebsparameter nicht so ausgeprägt sind und da andererseits evtl. überschüssiges NH_3 vom Katalysator bei den vorliegenden hohen Temperaturen oxidiert wird und so nicht zu unzulässigen NH_3 -Emissionen führt.

An den zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erforderlichen Sensor wird die Aufgabe gestellt, NH_3 -Konzentrationen in Höhe von 400 bis 4000 ppm, vorzugsweise 1000 bis 2000 ppm, zu detektieren.

Die erfindungsgemäße Ausführung des Sensors beruht auf der Erfassung der positiven Wärmetönung der katalytischen Oxidation des NH_3 . Das Meßgas wird dazu über einen entsprechenden Meßkatalysator geleitet und die aus der Reaktionswärme resultierende Differenz der Gastemperaturen vor und hinter Katalysator, die dem NH_3 -Gehalt proportional ist, erfaßt. In einer speziellen Ausführungsform wird der Meßgasstrom, wie bereits beschrieben, aus dem Prozeß der Abgasentstauung entnommen, auf eine Temperatur zwischen 200°C bis 800°C, vorzugsweise zwischen 350 und 600°C, thermostatisiert und axial über eine spiralförmig gewickelte katalytisch beschichtete Metallfolie geleitet, die den Meßkatalysator bildet. Vorzugsweise besteht die katalytische Beschichtung aus Edelmetallen, insbesondere Platin.

In einer weiteren speziellen Ausführungsform wird zu dem oben beschriebenen Sensor ein zweiter Sensor der beschriebenen Art in der Weise eingesetzt, daß er mit Abgas vor oder hinter Reduktionsmittelzugabe beaufschlagt wird. Als Signal wird in diesem Fall das Ansteigen bzw. das Abfallen der Differenz der an den beiden Sensoren gemessenen Temperaturdifferenzen verwendet. Auf diese Weise läßt sich der Störeinfluß, der durch die Oxidation von im Abgas enthaltenen Kohlenwasserstoffen und Kohlenmonoxid an dem Meßkatalysator bedingt ist, eliminieren.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich an folgendem Beispiel erläutern:

Ein Katalysator wurde mit einem Gemisch aus 85% N_2 5% O_2 und 10% H_2O mit einer Beimischung von 1000 ppm NO bei verschiedenen Temperaturen beaufschlagt. Nach dem ersten Drittel des Katalysators wurde ein Teilgasstrom entnommen und über einen erfindungsgemäßen Sensor geleitet. Zum Zeitpunkt 0 wurde dem Gasgemisch NH_3 über stöchiometrisch zudosiert. Nach 2 Minuten stellte sich an dem Sensor eine Temperaturdifferenz ein, worauf die NH_3 -Dosierung unterbrochen wurde. Nach 7 Minuten war das eingegebene NH_3 weitgehend abreagiert, was sich auch an einem Anstieg des NO-Gehaltes hinter dem Katalysator zeigte. Zu diesem Zeitpunkt wurde die NH_3 -Dosierung wieder aufgenommen und die beschriebene Vorgehensweise festgesetzt. Nach wenigen Zyklen stellten sich dabei konstante Verhältnisse ein. Dieses vereinfachte Laborexperiment zeigt die grundsätzliche Durchführbarkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Patentansprüche

1. Verfahren zur selektiven katalytischen Reduktion von Abgasen aus Kraftfahrzeugdieselmotoren unter getakteter Zugabe von NH_3 oder NH_3 -freisetzenden Stoffen, **dadurch gekennzeichnet**, daß die getaktete überstöchiometrische NH_3 -Zugabe in

der Weise gesteuert wird, daß die Zugabe nach ihrem Start erst dann wieder unterbrochen wird, wenn an einer bestimmten Stelle im Katalysatorbett eine hohe NH_3 -Konzentration, die als Schwellenwert festgelegt ist, in der Gasphase erreicht worden ist und erst wieder erneut einsetzt, wenn das im Katalysator gespeicherte NH_3 weitgehend durch die Reaktion aufgebraucht worden ist, wobei dieser Zeitpunkt durch näherungsweise Berechnung des über die Periode seit Dosierungsbeginn oder auch Dosierungsende vom Motor produzierten NO_x aus Motorkennfeld und Betriebszeit und unter Berücksichtigung des durchschnittlichen Abseidegrades bestimmt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Höhe der NH_3 -Zugabe so gewählt wird, daß sie in etwa der NH_3 -Menge entspricht, die im Motorbetriebspunkt mit der maximalen NO_x -Produktion zur gewünschten Reduktion der Stickoxide benötigt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Höhe des Schwellenwertes 50%, der NH_3 -Konzentration überschreitet, die sich bei der NH_3 -Zugabe im Motorbetriebspunkt mit maximaler NO_x -Produktion vor Katalysator ergibt.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Stelle an der der NH_3 -Gehalt zur Steuerung der NH_3 -Zugabe bestimmt wird, in der ersten Hälfte des Katalysators liegt.

5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestimmung des NH_3 -Gehaltes durch einen Sensor vorgenommen wird, der bei Erreichen des Schwellenwertes einen Schaltimpuls abgibt.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Sensor auf einer Differenztemperaturmessung im Gasstrom des Katalysatorbettes beruht, wobei die erste Temperaturmessung die Temperatur des Gasstromes erfaßt und die zweite Temperaturmessung die um die Reaktionswärme erhöhte Temperatur des Gasstromes nach einer der zweiten Messung vorgeschalteten katalytischen Oxidation des im Gasstrom enthaltenen NH_3 erfaßt.

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Sensor nicht im Gasstrom des Katalysatorbettes angeordnet ist, sondern außerhalb desselben angeordnet ist und mit einem Teil des Gasstromes beaufschlagt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Sensor und das ihm zugeführte Gas thermostatisiert wird.

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Durchströmung des Sensors durch eine Vorrichtung konstant gehalten wird.

10. Verfahren nach Anspruch 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß für die Regelung das Differenzsignal zweier paralleler Sensoren nach 6 bis 9 eingesetzt wird, wobei ein Sensor nach 1 bis 9 betrieben wird und der zweite Sensor mit Abgas beaufschlagt wird, das vor Reduktionsmittelzugabe entnommen wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß der zweite Sensor mit Abgas beaufschlagt wird, welches nach erfolgter Einmischung des Reduktionsmittels vor dem Katalysator entnommen wird.

— Leerseite —